

### REMARKS

All the claims now contain the limitations of Claim 4. Thus, the rejections under 35 U.S.C. § 102(b) over US 4,849,022 (Kobayashi et al), over US 5,483,525 (Shibasaki et al), over JP 05-139726 (JP '726), and over JP 63-43976 (JP '976), are now moot. Accordingly, it is respectfully requested that these rejections be withdrawn.

Claim 4 is drawn to surface modified inorganic oxide powder, wherein an amount of residual volatile organic components is reduced to less than 30 ppm by a surface treatment, wherein the surface treatment is carried out with the use of a diluted treating agent, wherein a long chain alkylsilane having more than 16 carbon atoms is dissolved together with an amine catalyst, and wherein the volatile organic components on the powder surface are removed by applying an initial heat treatment at from higher than 200° C to lower than 400° C at the time of the surface treatment, and then a heat treatment at from higher than 150° C to lower than 400° C.

As will be discussed in detail below, the applied prior art neither discloses nor suggests the Claim 4 invention.

The specification herein contains comparative data demonstrating the significance of using an alkyl silane having a long chain, together with an amine catalyst, and carrying out two heat treatments.

In a first set of comparative data, Examples 1-3 are according to the present invention; Comparison examples 1-3 are for purposes of comparison. As Table 1, at paragraph [0035] of the specification, demonstrates, the omission of the catalyst and the second heat treatment step, which were omitted in the Comparison examples, resulted in, *inter alia*, a higher amount of volatile components. In addition, while Comparison example 2 used a long chain alkyl silane, Comparison examples 1 and 3 used a short chain alkyl silane. Nevertheless, the absence of the catalyst and the second heat treatment step proved significant.

In a second set of comparative data, Example 5 is according to the present invention; Comparison example 5 is not. The Example employed a second heat treatment according to the present invention; the Comparison example carried out only a first heat treatment. The results are shown in Table 2 at paragraph [0043] of the specification. (The other Examples and Comparison examples in Table 2 are now irrelevant with regard to the presently-claimed invention.) The data show that carrying out the second heat treatment had a significant effect in lowering the amount of residual volatile organic components.

The above-discussed results could not have been predicted by the applied prior art.

The rejection of Claims 1, 4, 8 and 9 under 35 U.S.C. § 102(b) as anticipated by JP 10-316406 (JP '406), is respectfully traversed.

JP '406 discloses surface treatment of an inorganic oxide with, for example, a silane coupling agent ([0008]-[0009]) or a sililation reagent ([0010]-[0013]). JP '406 contains no requirement with regard to the presence or absence of a long chain in their silicon-containing treatment agents. Following treatment, heating is carried out at a temperature above room temperature, most preferably 50-250°C to remove solvent used in applying the treatment agent ([0015]). The Examiner finds that JP '406 additionally discloses heating the treated filler up to 800°C and subsequently subjecting it to vacuum drying at 50°C 3mm Hg for 8 hours. Applicants reply as follows:

In Example 2 of JP '406 [0023], for example, fine silica particles were modified by perfluorooctylethyltriethoxysilane and the weight loss was measured by a thermobalance method, which weight loss from room temperature to 400°C was about 1 wt.% and that from 400°C to 600°C was about 29 wt.%, wherein the former weight loss seemed to be caused by moisture or solvents since it occurred until 100°C and the latter weight loss seemed to be the result of decomposition of the silane [0025].

Based on the above, it is seen that the amount of the volatile component in Example 2 in JP '406 was about 1 wt.% and thus, orders of magnitude greater than the maximum of 30 ppm herein. Thus, in JP '406, heat treatment was not adequately controlled, and a relatively greater amount of volatile components remained on the particles. Further, it was also clear that the silane-coupling agent was decomposed by heating at 600°C.

Regarding the disclosure of heating the particles to 800°C [0018], this is a disclosure of a measuring condition using the thermobalance method, not a process condition. Thus, the Examiner's reliance on a disclosure of heating to such a temperature is misplaced.

For support of the above argument, **submitted herewith** is the Japanese text of JP '406 and a partial English translation of [0018], [0023] and [0025] thereof.

For all the above reasons, it is respectfully requested that this rejection be withdrawn.

The rejection of Claims 4 and 6 under 35 U.S.C. § 103(a) as unpatentable over U.S. 5,843,525 (Shibasaki et al) in view of Kobayashi et al, is respectfully traversed. Shibasaki et al discloses treating metal oxide fine particles with a silane coupling agent, followed by treatment with a reactive group-terminated organopolysiloxane, wherein following treatment by the silane coupling agent, a dispersion formed thereby is heated and stirred at a temperature of 70°C or higher for 0.1 to 5 hours while the solvent and byproducts are evaporated to be removed, and cooled, and following the treatment with the organopolysiloxane, essentially the same removal process is carried out (column 3, line 25 through column 4, line 4). There is no requirement disclosed in Shibasaki et al that either their silane coupling agent or their organopolysiloxane have a long chain. None of the examples of Shibasaki et al employ a long chain alkyl silane as required by the present claims.

Kobayashi et al discloses treating finely divided silica with two types of organosilicon compounds. There is no disclosure for any of the two types of compounds that it is required

to have, or that it even can have, a long chain alkyl group as required by the present claims. In Kobayashi et al, following treatment, heating is carried out at 80-350°C for a period of time such that the organosilicon compounds are uniformly adhered or adsorbed on the finely divided silica, and the time is intended to be sufficient to complete the reaction “and remove the volatiles” (column 3, lines 50-63). The Examiner relies on Kobayashi et al’s disclosure of the inclusion of a silanol condensation catalyst that can be used with their organosilicon compound (column 4, lines 4-12). The Examiner thus holds that it would have been obvious to add the catalyst of Kobayashi et al to the treatment agent of Shibasaki et al.

In reply, even if one skilled in the art were to combine Shibasaki et al and Kobayashi et al, one skilled in the art would still not appreciate the importance, as discussed above, of the use of a long chain alkyl silane, in combination with a catalyst, and carrying out two separate heat treatments. Neither reference discloses or suggests any relationship between these features, and the residual volatile organic component amounts remaining on the respective surface modified organic oxide powder, as demonstrated by the comparative data in the specification, discussed above.

For all the above reasons, it is respectfully requested that this rejection be withdrawn.

The rejection of Claims 4 and 6 under 35 U.S.C. § 103(a) as unpatentable over JP ‘976 in view of Kobayashi et al, is respectfully traversed. JP ‘976 discloses a filler, such as silica, treated with a long-chain alkyl alkoxy silane, followed by drying the mixture (Abstract). However, it appears that the heat treatment is only at 110 to 200°C, and there is no indication of a second heating step. Kobayashi et al and its deficiencies have been discussed above. The above-discussed comparative data, and particularly Example 5 and Comparison example 5, demonstrate that the Examiner’s finding that, in effect, the product obtained by modifying JP ‘976 with Kobayashi et al would inherently meet the residual volatile organic components limitation of the present claims, is incorrect.

For all the above reasons, it is respectfully requested that this rejection be withdrawn.

The rejection of Claims 1, 4, 6 and 8-10 under 35 U.S.C. § 112, second paragraph is respectfully traversed. The Examiner finds that it is not clear as to what the volatility of the "volatile organic components" refers to because "volatile" is a relative term.

In reply, Applicants respectfully submit that the present disclosure and claims are directed to persons of ordinary skill in the art. One skilled in the art is well aware, as evidenced by the prior art of record, that in the surface treatment of inorganic oxides, volatile organic components remain. Indeed, above-discussed Kobayashi et al discloses volatiles (column 3, line 63). In addition, Applicants disclose in the specification herein that such volatiles remain after conventional surface modification of inorganic oxide powders such as a low molecular weight oligomer when a silicon oil is used as a surface treating agent [0004]. In addition, Applicants recognize that the prior art has previously sought to address these problems [0006]. Thus, the volatile components include not only the volatile solvent, such as hexanes and the like, but also such oligomers, unreacted surface modifying agents, and volatile impurities. It is respectfully submitted that one skilled in the art would have no difficulty understanding the meaning of "volatile organic components" as used herein.

For all the above reasons, it is respectfully requested that this rejection be withdrawn.

All of the presently-pending claims in this application are believed to be in immediate condition for allowance. Accordingly, the Examiner is respectfully requested to pass this application to issue.

Customer Number

**22850**

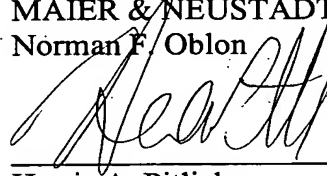
Tel: (703) 413-3000  
Fax: (703) 413-2220  
(OSMMN 03/06)

NFO:HAP\

Respectfully submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon



---

Harris A. Pitlick  
Registration No. 38,779

Partial Translation of JP10-316406

[0018] left column in page 4

[Example]

Hereinafter, the example in which the powder was surface modified by fluoroalkylsilane is described, but the invention is not limited by this case. The measurement by a thermobalance for the obtained surface modified inorganic fine powder was carried out using TG/DT A6200 differential thermogravimetric analyser (made by SEIKO ELECTRON IND. LTD.), under nitrogen flowing, and at heating rate of 10°C/minute. The measuring temperature was varied from room temperature to 800°C. In order to minimize the effect of moisture and a used solvent, the following treatment was carried out. That is, the modified powder was vacuum dried in 3 mmHg at 50°C for 8 hours and then, kept in an desiccator at  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  for 24 hours.

[0023] right column in page 4

Example 2

200 weight parts of perfluorooctylethyltriethoxysilane was dissolved in 350 weight parts of toluene. 100 weight parts of the surface modified silica fine powder in Example 1 was put in this solvent and stirred for 4 hours. After drying by air blow at a room temperature, the powder was kept for maturing.

[0025] right column in page 4

The obtained surface modified fine silica powder was measured by the thermobalance method. The weight loss from a room temperature to 400°C was 1 wt.% and that from 400°C to 600°C was 29 wt.%. The former weight loss seems to be caused by moisture or solvent since the weight loss occurred until at 100°C. The later weight loss seems to be caused by the thermal decomposition of the silane which was combined to silica powder. Thus, it can be understood that the surface treating agent on the surface modified silica fine powder in the present invention was chemically bonded to the silica powder.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-316406

(43)公開日 平成10年(1998)12月2日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 1 B 13/14

C 0 1 B 13/14

A

33/18

33/18

C

C 0 1 F 7/02

C 0 1 F 7/02

D

C 0 1 G 23/04

C 0 1 G 23/04

Z

25/02

25/02

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-68230

(22)出願日 平成10年(1998)8月18日

(31)優先権主張番号 特願平9-68222

(32)優先日 平9(1997)3月19日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(71)出願人 000005902

三井造船株式会社

東京都中央区築地5丁目6番4号

(72)発明者 河邊 香祐

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 細野 博

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(74)代理人 弁理士 小川 信一 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 無機微粒子およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 縮合物などによる機能低下の少ない表面改質された無機微粒子およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 無機微粒子を表面改質剤で処理した後、有機溶媒中で加熱し、次いで、固液分離することを特徴とする無機微粒子の製造方法である。この製造方法により表面改質された無機微粒子は、30℃から400℃に加熱処理した際の質量減少が2重量%以下であることを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 30℃から400℃に加熱処理した際の重量減少が2重量%以下であることを特徴とする表面改質された無機微粒子。

【請求項2】 無機微粒子を表面改質剤で処理した後、有機溶媒中で加熱し、次いで固液分離することを特徴とする無機微粒子の製造方法。

【請求項3】 前記無機微粒子が、ケイ素、チタン、アルミニウム、ジルコニウムおよびアンチモンから選ばれた少なくとも一種の酸化物からなる請求項2に記載の無機微粒子の製造方法。

【請求項4】 前記表面改質剤がシランカップリング剤を少なくとも一成分とする請求項2または3に記載の無機微粒子の製造方法。

【請求項5】 前記表面改質剤がチタンカップリング剤を少なくとも一成分とする請求項2～4のいずれかに記載の無機微粒子の製造方法。

【請求項6】 前記表面改質剤がシリル化剤を少なくとも一成分とする請求項2～5のいずれかに記載の無機微粒子の製造方法。

【請求項7】 前記シリル化剤がフッ素を含有するシリル化剤を少なくとも一成分とする請求項6に記載の無機微粒子の製造方法。

【請求項8】 前記シリル化剤がアルキル基を含有するシリル化剤を少なくとも一成分とする請求項6に記載の無機微粒子の製造方法。

【請求項9】 前記有機溶媒がフッ素を含有する請求項2～8のいずれかに記載の無機微粒子の製造方法。

【請求項10】 前記固液分離が遠心である請求項2～9のいずれかに記載の無機微粒子の製造方法。

【請求項11】 30℃から400℃に加熱処理した際の重量減少が2重量%以下である表面改質された無機微粒子を製造する請求項2～10のいずれかに記載の無機微粒子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、表面改質された無機微粒子およびその製造方法に関し、さらに詳しくは縮合物などによる機能低下の少ない表面改質された無機微粒子およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化アルミニウム等の無機微粒子は、ゴム・プラスチックの充填剤、塗料の顔料、印刷インキや合成樹脂フィルムのアнтиブロッキング剤、紙、繊維、化粧品、食品など広範囲の分野に利用されている。このような広い用途に無機微粒子を適用するにあたり、無機微粒子の表面改質が、従来に無かった特性の発現や他の物質との親和性の向上を目的として行われてきた。

【0003】 表面改質の手段としては、アルキルリチウ

ム、アルキルアルミニウムなどの有機金属、チタンカップリング剤、シランカップリング剤、シリル化剤などと、無機微粒子表面の水酸基などを反応させる方法が一般的である。これら無機微粒子に十分な機能を付与するためには、より多くの機能性化学種を結合させる必要がある。このためには多量の表面改質剤を使用するが、特にチタンカップリング剤やシランカップリング剤、シリル化剤では、無機微粒子に化学的に結合しなかったカップリング剤やカップリング剤同士が結合してできた縮合物が、結果的に無機微粒子の機能を損なうという問題があった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上述した縮合物などによる機能低下の少ない表面改質された無機微粒子およびその製造方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成する本発明は、30℃から400℃に加熱処理した際の重量減少が2重量%以下である表面改質された無機微粒子を特徴とするものである。また、本発明による無機微粒子の製造方法は、無機微粒子を表面改質剤で処理した後、有機溶媒中で加熱し、次いで該有機溶媒と前記無機微粒子とを固液分離することを特徴とするものである。

## 【0006】

【発明の実施の形態】 本発明者らは、無機微粒子をシランカップリング剤やシリル化剤で疎水性処理するに際し、無機微粒子に結合していない余剰のシランカップリング剤やシリル化剤及びその縮合物を除去する方法を見出した。本発明に使用される無機微粒子は任意であるが、例えば、ケイ素、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、アンチモンの酸化物などが好ましく用いられる。この無機微粒子の大きさは特に限定されず任意であり、5nmから100nm程度の超微粒子から、これら超微粒子が凝集し強固に結合した5nmから50μm程度の微粒子まで含まれる。該微粒子の形状としては、その結晶形態と凝集状態によるが、結晶形態としては、球状、円柱状などをあげることができる。

【0007】 本発明において使用する無機微粒子の表面処理剤は、任意であるが、例えば、シランカップリング剤、シリル化剤、チタンカップリング剤、アルキルリチウム、アルキルアルミニウムなどの有機金属化合物を挙げることができる。これらのうちでも、使い易さ・コストなどの観点から、シランカップリング剤、シリル化剤が特に好ましい。

【0008】 シランカップリング剤とは、無機材料に対して親和性あるいは反応性を有する加水分解性のシリル基に、有機樹脂に対して親和性あるいは反応性を有する有機官能性基を化学的に結合させた構造を持つシラン化合物である。ケイ素に結合した加水分解性基としては、アルコキシ基、ハロゲン、アセトキシ基が挙げられるが、

通常、アルコキシ基、特にメトキシ基、エトキシ基が好ましく用いられる。

【0009】有機官能性基としては、アミノ基、メタクリル基、アクリル基、ビニル基、エポキシ基、メルカプト基などを挙げることができる。具体的にはN-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニルγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-ジブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、γ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-β-（N-ビニルベンジルアミノエチル）γ-アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリ（β-メトキシエトキシ）シラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、β-（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシランなどを例示することができる。

【0010】シリル化剤としては、トリメチルシリル化剤、アルキルシラン類、アリルシラン類、フッ素を含有したフルオロアルキルシラン類を挙げることができる。トリメチルシリル化剤としては、任意であるが、例えば、トリメチルクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、n-トリメチルシリルイミダゾール、ビス（トリメチルシリル）ウレア、トリメチルシリルアセトアミド、ビストリメチルシリルアセトアミド、トリメチルシリルイソシアネート、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシランなどを挙げることができる。

【0011】アルキルシラン類としては、任意であるが、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、t-ブチルジメチルクロロシラン、t-ブチルジフェニルクロロシラン、トリイソプロピルクロロシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-デシルトリメトキシシラン、n-ヘキサデシルトリメトキシシラン、1, 6-ビス（トリメトキシシリル）ヘキサン、ジメチルシリルジイソシアネート、メチルシリルトリイソシアネートなどを挙げることができる。

【0012】アリルシラン類としては、任意であるが、例えば、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルシリルトリイソシアネートなどを挙げることができる。フルオロアルキルシラン類としては、公知のものをいずれも用いることができるが、例えば、パーフルオロオクチルエチルトリエトキシシラ

ン、パーフルオロオクチルエチルトリメトキシシラン、パーフルオロブチルエチルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシランなどを挙げることができる。

【0013】本発明で無機微粒子を表面改質剤で処理する方法は任意であるが、例えば、表面改質剤の希薄水溶液を調製して被処理体を含浸処理する水溶液法、直接表面改質剤を噴霧するスプレー法、有機溶媒に希釈して塗布する有機溶媒法を挙げることができる。本発明は、無機微粒子を表面改質剤で処理した後、有機溶媒中で加熱し、さらに固液分離することが特徴である。固液分離方法としては、濾過、遠心分離、デカンテーションなどを挙げることができる。これらの方法は、単独でも、二種以上の併用でもよいが、中でも濾過が好ましい。

【0014】有機溶媒は、表面改質剤の種類に応じて選ぶことができる。例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、デカン、テトラデカン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソアミルなどのエステル系溶媒、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、2-メトキシエタノールなどのアルコール系溶媒、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、塩化メチレン、四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、テトラクロロエタン、ブromoベンゼンなどのハロゲン系溶媒、1, 3-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン、トリフルオロメチルベンゼン、2-ブromo-α, α, α-トリフルオロトルエン、3-ブromo-α, α, α-トリフルオロトルエン、4-ブromo-α, α, α-トリフルオロトルエン、1-クロロ-2-（トリフルオロメチル）ベンゼン、1-クロロ-3-（トリフルオロメチル）ベンゼン、1-クロロ-4-（トリフルオロメチル）ベンゼン、1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタンなどのフッ素系有機溶媒、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドンなどの非プロトン系極性溶媒などを挙げることができる。

【0015】有機溶媒での加熱温度は、無機微粒子及び表面改質剤に応じて、室温以上で任意に選択することができるが、好ましくは50～250℃、さらに好ましくは50～200℃の範囲がよく、一般的には溶液の沸点までの温度が選択される。本発明のろ過は、濾紙、メンブレンフィルター、金網、焼結フィルターなどの公知のろ過手段を用いて行われる。ろ過は、常圧、加圧いずれでも良いが、好ましくは加圧ろ過が選択される。また、

フィルターの目の大きさは、無機微粒子の粒径によって任意に選択することができる。ろ過後は、そのまま放置しても良いが、紙や布などで溶媒を除いたり、常圧で加熱乾燥したり、室温又は加熱下で真空乾燥することができる。

【0016】上記した本発明による製造方法は、特に30℃から400℃に加熱処理した際の重量減少が2重量%以下であるような表面改質された無機微粒子の製造方法に好適である。ここで重量減少の測定は、前もって恒量処理したものが用いられる。この重量減少が2重量%以下であることにより、流出液の汚染の無いカラム充填剤が得られる、溶媒やバインダーなどとの相溶性の良いコーティング液が得られる、物性の良いコーティング膜が得られるなどの効果が得られる。また、重量減少が2重量%を越えると、カラムなどの充填剤として使用した場合、流出液の汚染の原因になる。また、コーティング液に用いた場合は、溶媒やバインダーなどとの相溶性を悪くしたり、得られたコーティング膜の物性が悪くなる。

【0017】本発明の製造方法により得られた無機微粒子は、例えば、カラムなどの充填剤、プラスチックなどの充填剤、塗料などの顔料として好適に使用することができる。

#### 【0018】

【実施例】以下、フルオロアルキルシラン類で表面改質する場合の実施例を挙げるが、本発明はこれによって何ら限定されるものではない。得られた表面処理無機微粒子の熱天秤測定は、セイコー電子工業(株)TG/DTA6200示差熱重量同時測定装置を用い、窒素気流中、昇温速度10℃/分で行った。温度は室温から800℃まで変化させた。この無機微粒子に吸着した水分や用いた溶媒などの影響を小さくする目的で、次の恒量処理を行った。50℃3mmHgで8時間真空乾燥した後、23±2℃でデシケーター中に24時間保管した。

#### 【0019】実施例1

3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン60重量部を0.05規定塩酸25重量部で加水分解し、n-プロパノール400重量部で希釈した反応液に、多孔質シリカ微粒子(富士シリシア(株)製、"サイリシア"350、平均粒径1.8μm、平均細孔径21nm)100重量部を、攪拌しながらゆっくり加えた。添加後、6時間攪拌した。

【0020】得られた表面処理シリカを1.0μmのメンブレンフィルターで濾別し、n-プロパノールで洗浄後、50℃で8時間真空乾燥した。得られたシリカ微粒子の重量は、約140重量部であった。

【0021】さらに、1, 3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン840重量部に加え、4時間加熱還流した。冷却後、1.0μmのメンブレンフィルターで濾別した。この還流・濾過操作を3回繰り返して、70℃で1

2時間真空乾燥した。得られたシリカ微粒子は、約120部であった。このように、反応に用いた3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシランの約50重量%はシリカに直接結合していなかった。

【0022】本発明で得られた表面処理シリカを、内径1cmのガラスカラムに10cmの高さまで充填し、テトラヒドロフランを連続して体積速度(SV)=100/hで流したところ、流出液に溶解性成分は検出されなかった。

#### 【0023】実施例2

パーフルオロオクチルエチルトリエトキシシラン200重量部をトルエン350重量部に溶解し、実施例1のシリカ微粒子100重量部を入れて4時間攪拌混合した。室温で風乾しトルエンが揮発した後、室温で20日間養生した。

【0024】得られた表面処理シリカ微粒子100重量部に、1, 3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン500重量部を加え、攪拌下120℃で4時間処理した。冷却後、0.2μmカットのメンブレンフィルターでろ過した。本処理を3回繰り返した後、70℃で12時間真空乾燥を行った。乾燥重量で52重量部の表面処理シリカ微粒子が得られた。

【0025】得られた表面処理シリカ微粒子の熱天秤測定を行ったところ、室温から400℃までの重量減少が約1重量%であったが、400℃から600℃の重量減少は約29重量%であった。前者の減量は100℃付近までで起こるので、水分や溶媒と考えられる。後者の減量はシリカに結合した前記シランが熱分解したものと考えられ、本発明で得られた表面処理シリカ微粒子は表面処理剤がシリカに化学結合していることがわかる。

【0026】本発明の表面処理シリカ微粒子を実施例1と同様にカラムに充填し、1, 3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンを連続してSV=100/hで流したが、流出液に溶解性成分は検出されなかった。

#### 【0027】比較例1

3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン60重量部を0.05規定塩酸25重量部で加水分解し、n-プロパノール400重量部で希釈した反応液に、多孔質シリカ微粒子(富士シリシア(株)、サイリシア350、平均粒径1.8μm、平均細孔径21nm)100重量部を、攪拌しながらゆっくり加えた。添加後、6時間攪拌した。

【0028】得られた表面処理シリカを1.0μmのメンブレンフィルターで濾別し、n-プロパノールで洗浄後、50℃で8時間真空乾燥した。得られたシリカ微粒子の重量は、約140部であった。得られた表面処理シリカを、実施例1と同様にガラスカラムに充填し、同条件でテトラヒドロフランを流した。流出液中には、有機物が検出され、24時間後もなくならなかった。

#### 【0029】比較例2

パーフルオロオクチルエチルトリエトキシシラン200重量部をトルエン350重量部に溶解し、実施例1のシリカ微粒子100重量部を入れて4時間攪拌混合した。室温で風乾しトルエンが揮発した後、室温で20日間養生した。

【0030】得られた表面処理シリカ微粒子の熱天秤測定を行ったところ、室温から400℃までの重量減少が約50重量%であったが、400℃から600℃の重量減少は約14重量%であった。前者の減量はシリカに化学結合していない表面処理剤及びその反応物と考えられる。また、実施例2の溶媒中熱処理後の重量減少にほぼ一致することは、シリカに化学結合していないことを指示している。このように、本発明の溶媒中の熱処理と分離を行わない表面処理シリカは、多量のシリカとの未反

応物を含み、様々な用途に使用しにくいと考えられる。

【0031】該表面処理シリカ微粒子を実施例1と同様にカラムに充填し、1, 3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンを連続してSV=100/hで流したが、流出液に有機物が検出された。24時間後もなくならなかった。

【0032】

【発明の効果】本発明の無機微粒子の製造方法によれば、溶出物の無い表面改質された微粒子を得ることができる。また、本発明で得られた表面改質された無機微粒子は、例えば、カラムなどの充填剤、プラスチックなどの充填剤、塗料などの顔料として好適に用いることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

F I

C 0 8 L 9/06

C 0 8 L 9/06

C 0 9 C 1/00

C 0 9 C 1/00

3/08

3/08

(72) 発明者 辺見 昌弘

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内